第29卷 第10期 材 料 研 究 学 报 Vol. 29 No. 10
2015年10月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH October 2015

直流磁控溅射非晶碳膜的导电性和耐蚀性*

张海峰[1,2] 张 栋[2] 李晓伟[2] 鲁聪达[1] 柯培玲[2] 汪爱英[2]

1. 浙江工业大学机械工程学院 杭州 310004
2. 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室
中国科学院宁波材料技术与工程研究所 宁波 315201

摘 要 用直流磁控溅射技术在304不锈钢基体上制备导电非晶碳膜, 重点研究了基体偏压对非晶碳膜微结构、导电性和耐蚀性的影响。结果表明: 与纯不锈钢双极板相比, 经非晶碳膜表面改性的不锈钢表面的导电性和耐蚀性均大幅度提高。当基体偏压为−200 V时在质子交换膜燃料电池组装典型压力(1.5 MPa)下非晶碳膜的sp^2含量最高, 使改性不锈钢双极板具有最低的接触电阻(16.65 mΩ•cm^2); 在模拟质子交换膜燃料电池工作环境的腐蚀溶液中镀膜后不锈钢板的腐蚀电位显著提高, 腐蚀电流明显下降。尤其在偏压−200 V下薄膜具有最佳的致密性, 腐蚀电位为0.25 V, 腐蚀电流密度为1.22×10^{-8} A/cm^2, 耐蚀性能最佳。

关键词 无机非金属材料, 质子交换膜燃料电池, 非晶碳膜, 磁控溅射, 接触电阻, 耐蚀性

分类号 TB321, TG174 文章编号 1005-3093(2015)10-0751-06

Electric Conductivity and Corrosion Resistance of Amorphous Carbon Films Prepared by Direct Current Magnetron Sputtering on 304 Stainless Steel

ZHANG Haifeng[1,2] ZHANG Dong[2] LI Xiaowei[2] LU Congda[1]
KE Peiling[2] WANG Aiying[2**]

1. College of mechanical engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310004, China
2. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China

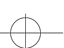
*Supported by National Nature Science Foundation of China Nos. 51175472 & 51522106, Ningbo Municipal Natural Science Foundation No. 2015A610083, and Ningbo Municipal Key Technologies R&D Program No. 2014B10032.
Manuscript received January 14, 2015; in revised form April 9, 2015.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (0574) 8668517; E-mail: aywang@nimte.ac.cn

ABSTRACT The conductive amorphous carbon films were deposited on the 304SS by conventional direct current magnetron sputtering. The effect of substrate bias on the microstructure and property of amorphous carbon films were mainly investigated. The results show that the electrical conductivity and corrosion resistance are improved significantly for the carbon films coated stainless steel in comparison to the untreated ones. Specifically, when the substrate bias was -200 V the contact resistance was about 16.65 mΩ•cm^2, which may be ascribed to the highest fraction of sp^2 bonds under the normal compacting force of the fuel cells at 1.5 MPa. The corrosion potential of the carbon films coated stainless steel significantly increased in the simulated PEM fuel cells environment, while the corrosion current density obviously decreased, especially when the bias was -200 V the carbon film performs the best corrosion resistance, which may be attributed to its best compactness, for this case the corrosion current density is 1.22×10^{-8} A/cm^2 and the corrosion potential is 0.25 V.

* 国家自然科学基金51175472, 国家自然科学优秀青年基金51522106, 宁波市自然科学基金2015A610083和宁波市工业重点2014B10032资助项目。
2015年1月14日收到初稿; 2015年4月9日收到修改稿。

本文联系人: 汪爱英, 研究员



KEY WORDS inorganic non-metallic materials, PEM fuel cells, amorphous carbon films, magnetron sputtering, contact resistance, corrosion resistance

双极板是质子交换膜燃料电池的关键组成部分, 在燃料电池堆中有分隔氧化剂与还原剂、排水并确保电池堆温度分布均匀、分隔电池堆中每个电池、收集并导出电流等作用[1]。传统的石墨双极板具有优良的导电性和耐腐蚀性, 但是成本较高且质脆。不锈钢具有优良的导电导热性, 机械强度高, 易于加工成型, 是一种理想的双极板材料。但是不锈钢的表面天然氧化层使接触电阻很大, 且在燃料电池工作环境下腐蚀使镍、铬、铁等组分溶出, 污染电极从而影响燃料电池的性能和使用寿命。因此, 用表面薄膜技术对不锈钢基体材料进行表面改性以提高其服役性能和解决大规模应用问题。张东明等[2]分别用磁控溅射和脉冲偏压电弧离子镀在304不锈钢上沉积TiN涂层, 两种涂层均具有较好的耐蚀性和较低的接触电阻。但是TiN涂层的电极电位较高而基体的电位较低, 形成的电偶对加速了基体的腐蚀[3, 4]。非晶碳膜结构致密、具有较好的导电性和耐蚀性, 协同金属基体的高机械强度, 是双极板表面改性的理想选择之一。Show[5, 6]等在不同温度下在Ti双极板上沉积碳膜, 在600℃的电阻率为10^{-3} Ω•cm; 将碳膜改性的双极板组装成电池, 其输出功率是未镀膜Ti双极板电池的1.4倍。沈耀[7]等用闭合场非平衡磁控溅射在316L不锈钢上沉积3 μm致密均匀的非晶碳膜, 具有较高的sp^2含量, 接触电阻优于石墨双极板的接触电阻, 其耐蚀性也有较大的提高。彭林法[8]等用相同方法在304不锈钢上沉积非晶碳膜, 组装成电池后非晶碳膜具有优异的化学稳定性, 使燃料电池的性能显著提高。

非晶碳膜是一大类无定型碳薄膜材料, 其结构和性能与沉积方法和工艺参数等因素紧密相关。直流磁控溅射技术有成本低、操作方便以及适于大面积均匀镀膜等特点, 是制备低成本、高性能的双极板改性导电碳膜材料的理想方法。本文用直流磁控溅射技术在304不锈钢(SS304)基体上沉积非晶碳膜, 研究基体偏压对其结构、导电性和耐腐蚀性能等的影响。

1 实验方法

使用磁过滤阴极弧复合溅射镀膜仪沉积不同偏压下的非晶碳膜。基体材料分别为玻璃、硅片、以及厚度为1 mm的镜面抛光304不锈钢(尺寸为30 mm×30 mm)。

镀膜前先将基体材料在丙酮中超声波清洗15 min, 烘干后固定于基架上置于腔体中; 待真空度达到4×10^{-3} Pa后通入一定量Ar气使腔体气压为1 Pa, 同时在−300 V偏压下Ar离子辉光放电刻蚀基体30 min; 然后打开铬靶(纯度99.99%)直流电源沉积Cr过渡层, 溅射电流为3 A, 基体偏压−100 V, Ar气流量为50 mL/min, 沉积时间10 min; 随后打开石墨靶(纯度99.99%)直流电源, 对基体分别施加−50 V、−200 V、−350 V的偏压进行碳膜沉积, 此时溅射电流为3A, Ar气流量为50 mL/min, 沉积时间60 min。薄膜沉积过程中腔体内Ar气分压在0.28 Pa, 为保证镀层均匀性, 基架在溅射靶前保持一定的速率自转。

用RENISHAW inVia型共聚焦拉曼(Raman)光谱仪检测分析碳膜微结构, 激光波长选用532 nm。用S-4800场发射扫描电镜(FESEM)观察薄膜表面和截面的微观形貌。用Dimension3100V扫描探针显微镜(SPM)观察和测量薄膜表面的三维形貌与粗糙度。用OCA20型接触角测量仪测量改性前后304不锈钢表面的亲疏水性。

用CRESBOX型四探针测试仪测定薄膜的电阻率。参照文献[9]的方法测量不锈钢双极板与扩散层间的接触电阻, 碳纸选用Toray 060型, 试样面积为30 mm×30 mm。将样品置于两片碳纸中间, 碳纸两端用两块铜板起支撑作用, 其测试装置如图1所示。测试时外电路通过恒流电源给定1 A的恒定电流, 通过CMT5105型微机控制电子万能试验机程序控制压力, 用精密万用表测量不同压力下整个回路的电压变化。

使用三电极体系, 在AUTOLAB型电化学工作站上在室温下进行电化学腐蚀试验, 以铂电极作辅助电极, 饱和甘汞电极(SCE)作参比电极, 表面改性前后的304不锈钢作工作电极, 用热熔胶枪进行封样, 仅露出待测试的1 cm×1 cm表面, 动电位测试电位扫描范围在−0.7 V到1.0 V, 扫描速率为0.5 mV/s,

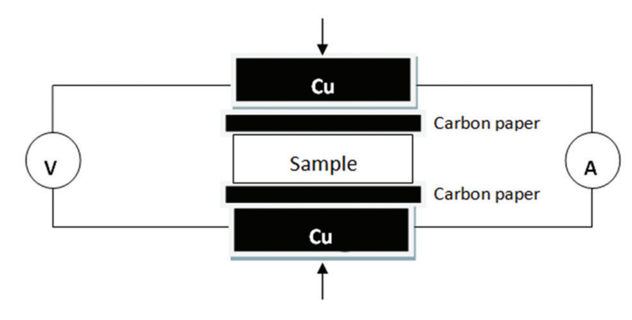


图1 接触电阻的测试装置示意图

Fig.1 Schematic illustration of the test for interfacial contact resistance

腐蚀液为0.5 mol/L H_2SO_4+5×10^{-6} HF溶液。

2 结果和讨论

2.1 薄膜的表面形貌

在不同偏压下制备的碳膜表面和截面形貌, 如图2所示。在其它参数相同的情况下, 随着基体偏压的提高薄膜的厚度变化不大, 为650±30 nm, Cr过渡层厚度为250 nm左右。当偏压为−200 V时, 碳膜表现出最优的致密性和均匀性。而当偏压增加到−350 V时碳膜表面颗粒粗化, 结构疏松。其原因是, 随着基体偏压的增大离子轰击的能量逐渐增强, 适度的偏压能够改善薄膜的致密性。但是偏压过高时, 过度的离子轰击不仅诱发反溅射同时也导致局域结构弛豫, 使薄膜结构变得疏松。

图3给出了不同基底偏压下制备的非晶碳膜的AFM形貌图。通过随机选取面积为3 μm× 3 μm的区域计算其表面粗糙度。由图3可见, 制备出的非晶碳膜具有较好的平整度, 随着偏压从−50 V增大到−200 V碳膜表面扩散作用增强, 填补了薄膜中的孔洞等缺陷, 其表面粗糙度值从5.06 nm下降到4.61 nm。当偏压继续增大到−350 V时高能粒子的轰击使得表面粒子粗化, Ra增大到5.58 nm, 其结果与SEM结果吻合。

2.2 碳膜的结构

典型的非晶碳拉曼光谱在高斯拟合后通常在1350和1560 cm^{-1}处表现出两个峰, 分别为D峰和G峰[10, 11, 12], 均由sp^2结构引起, 其中G峰对应于sp^2团簇结构, 源于碳环和碳链中C-C键的“伸缩”振动; D峰对应于无序的细小石墨sp^2结构, 源于碳环的“呼吸”振动[13]。通过对拉曼光谱高斯拟合, D峰与G峰的强度比(I_D/I_G), G峰位置(Pos(G))和G峰半高宽FWHM(G)如图4所示。由图4可见, 所制备的碳膜的拉曼光谱均具有典型的非晶碳特征。随着基体偏压从-50V增加到-350V, 碳膜的I_D/I_G和Pos(G)呈先增大后减小的趋势, 而由键长和键角引起的结构无序度FWHM(G)呈先减小后增大的趋势。结果表明, 随着基体偏压增大碳膜中的sp^2含量先增加后减小, 在-200 V偏压下碳膜中具有最高的sp^2含量。

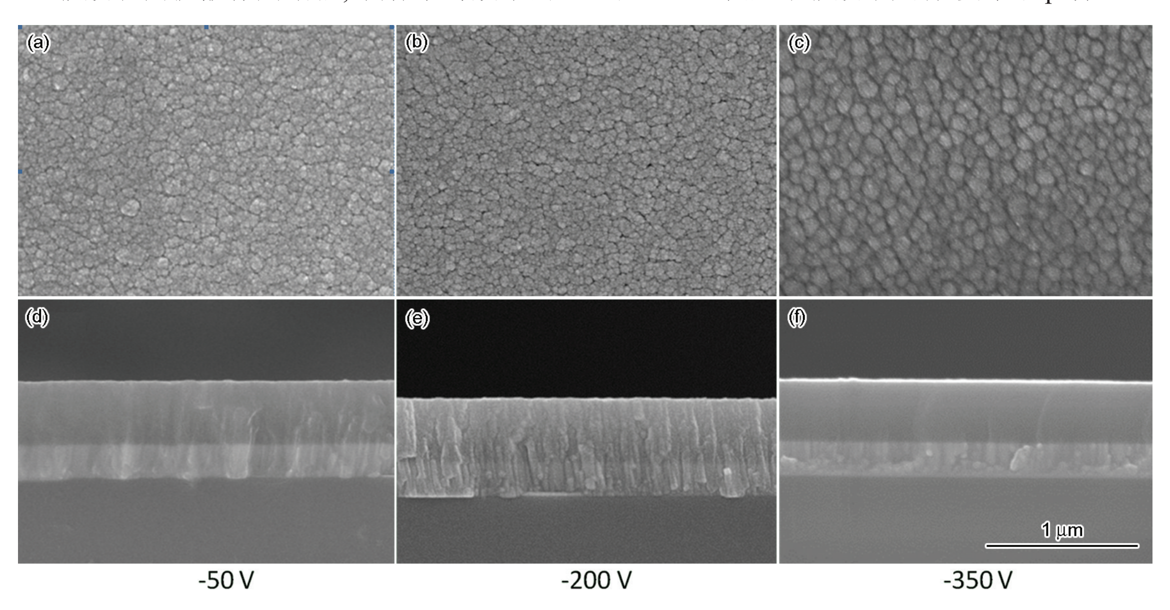


图2 不同偏压碳膜的表面和截面SEM图

Fig.2 SEM images of the carbon films deposited under different biases

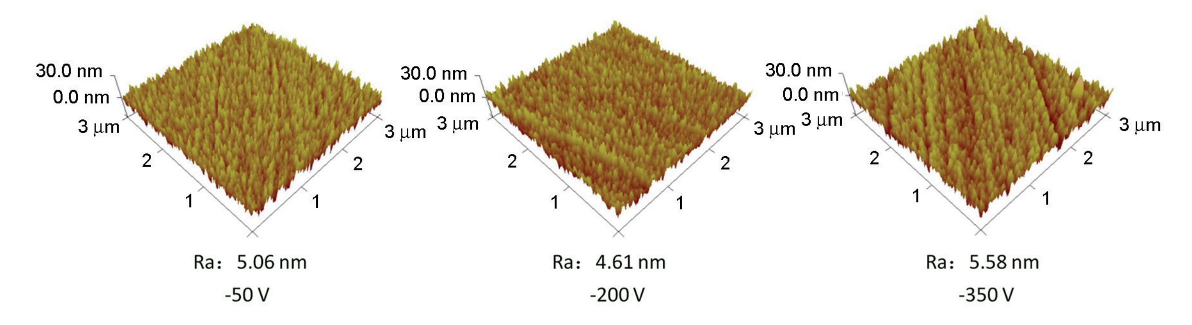
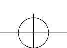


图3 不同偏压非晶碳膜AFM形貌图

Fig.3 AFM images of amorphous carbon films deposited under different biases



2.3 薄膜的导电性

图5给出了用CRESBOX型四探针测试仪测量的玻璃基体上非晶碳膜电阻率随偏压的变化。由图5可见, 在不同偏压下所制备非晶碳膜均具有良好的导电性, 当基体偏压从−50 V增大到−350 V时碳膜电阻率从2.58×10^{-6} Ω•m增大到3.16×10^{-6} Ω•m, 均优于普通石墨的8×10^{-6} Ω•m。

较低的接触电阻和较高的电导率是降低燃料电池电堆欧姆损耗和提高电堆输出功率效率的最重要保证之一, 而接触电阻主要受样品与碳纸之间的接触面积和样品表面的电导率影响。质子交换膜燃料电池电堆的压紧力通常在150 N/cm^2, 接触电阻值应小于20 mΩ•cm^2[14]。图6给出了未镀膜和在不同偏压下沉积碳膜后的304不锈钢与Toray060碳纸之间的接触电阻。随着压紧力的增大样品与碳纸之间的接触面积不断增加, 接触电阻不断减小。可以看到, 未经处理的不锈钢其表面的钝化层表现出较大的接触电阻, 在压紧力150 N/cm^2下的接触电阻为124.4 mΩ•cm^2。而在304不锈钢上沉积非晶碳膜后接触电阻显著降低, 大幅提高了不锈钢表面的导电性。尤其当偏压为−200 V时接触电阻为16.65 mΩ•cm^2, 比未处理的不锈钢接触电阻降低了87%。这个结果, 可归因于−200 V偏压下薄膜中具有最高的sp^2含量。

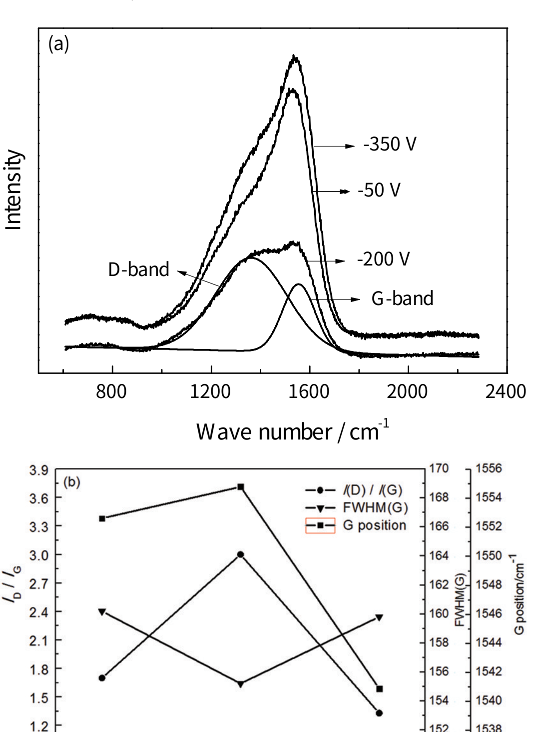


图4 不同偏压碳膜的拉曼光谱和拟合G峰位、I_D/I_G及G峰的半高宽

Fig.4 Raman spectra (a) and fitted G peak position, I_D/I_G, and FWHM (G) (b) of the carbon films under different biases

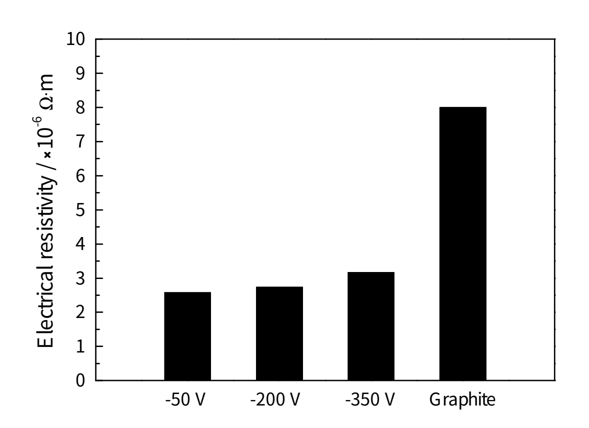


图5 不同偏压非晶碳膜和石墨的电阻率

Fig.5 Electrical resistivity of carbon films under different biases and graphite

2.4 薄膜的耐蚀性

图7给出了在模拟质子交换膜燃料电池工作环

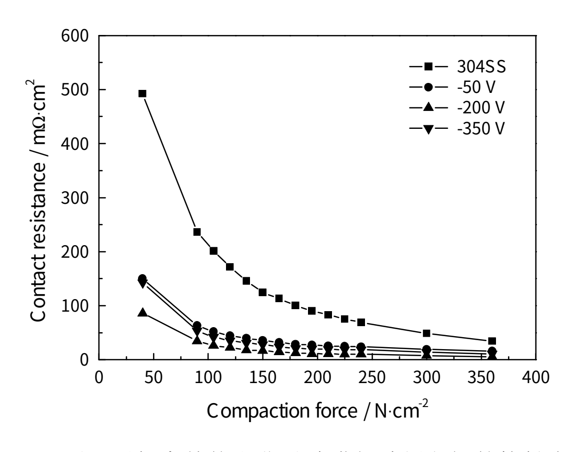


图6 不同压紧力基体和非晶碳膜与碳纸之间的接触电阻

Fig.6 Contact resistance of SS304 and amorphous carbon films with Toray carbon paper under different compaction force

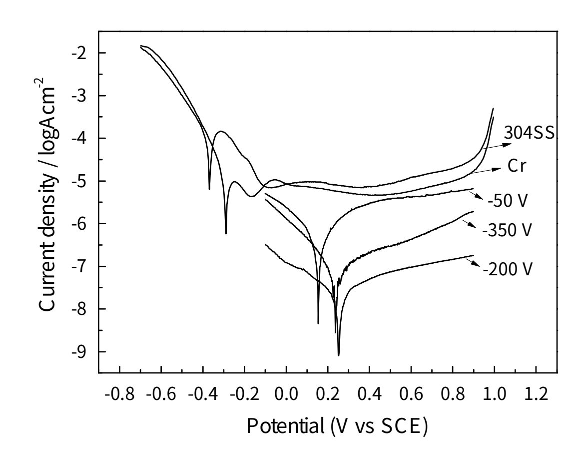
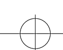


图7 304不锈钢基体与不同偏压非晶碳膜在模拟腐蚀溶液中动电位极化曲线

Fig.7 Polarization curves of SS304 and amorphous carbon films under different biases in the simulated corrosion environment



境下的溶液(0.5M H_2SO_4+5×10^{-6} F^-)中未镀膜与不同偏压下的非晶碳膜改性不锈钢的动电位极化曲线图。对比结果表明, 未镀膜的不锈钢腐蚀电位较低(为−0.35 V), 维钝电流密度较大(约为 10^{-5} A/cm^2)。其原因是, 不锈钢表面晶界、位错等缺陷的存在导致钝化膜在溶液中易被破坏。基体表面仅存在Cr过渡层则既增强了薄膜与基体的结合强度又起到保护基体的作用, 腐蚀电位为−0.30 V, 且维钝电流密度有所下降, 为5×10^{-6} A/cm^2。此时腐蚀机理在于腐蚀液通过Cr过渡层中的针孔等缺陷进入基体, 从而发生点蚀, 如图8所示。进一步, 在Cr过渡层上沉积一层致密均匀的非晶碳膜, 由于非晶碳膜具有优异的化学惰性, 其耐蚀性有了较大幅度提升。随着偏压从−50 V增加到−200 V腐蚀电位增大到0.25 V, 腐蚀电流密度减小到1.22×10^{-8}A/cm^2。其原因是, 偏压的增加使得薄膜结构更加致密, 可有效阻止腐蚀液进入基体, 表现出最佳的耐腐蚀性能。当偏压继续增大至−350 V时离子轰击能量变大, 导致薄膜变得疏松, 出现小孔等缺陷, 成为腐蚀液进入基体的通道, 加速了腐蚀。因此, 适度的偏压是制备最佳致密性薄膜的关键工艺参数之一。

2.5 薄膜表面的亲疏水性

双极板的亲疏水性是影响燃料电池电堆水管理效率的一个重要参数[15], 质子交换膜只有在润湿的条件下才能表现出较好的质子传导率, 因此对反应气体必须加湿处理。同时, 燃料电池电堆内的氧化还原反应产生液态水, 使双极板长期处于反应气与水的接触中, 如液态水不能及时排除, 将阻挡反应气体进入膜电极, 造成电极水淹现象, 而且粘附在双极板上的水将加速其腐蚀过程。双极板表面较高的接触角有利于水的排出, 有助于电池电堆的良好水管理[16]。图9给出了镀膜前后的不锈钢表面接触角测试结果。可以看出, 304不锈钢与去离子水间的接触角为69.4°, 不锈钢表面镀碳膜后与水的接触角均增加。当偏压为−200 V时镀有非晶碳膜的304不锈钢与去离子水的接触角达到最大(为89.5°)。这对燃

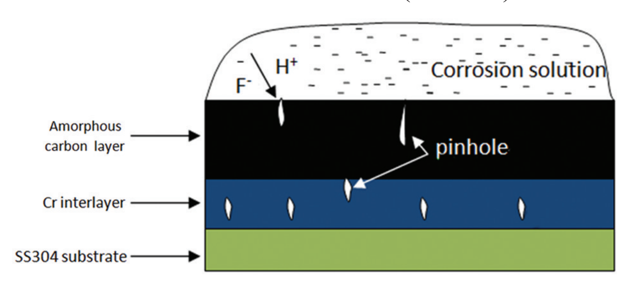


图8 碳膜改性不锈钢双极板的腐蚀机理示意图

Fig.8 Schematic illustration of the corrosion mechanism of the carbon films coated on SS304 substrate

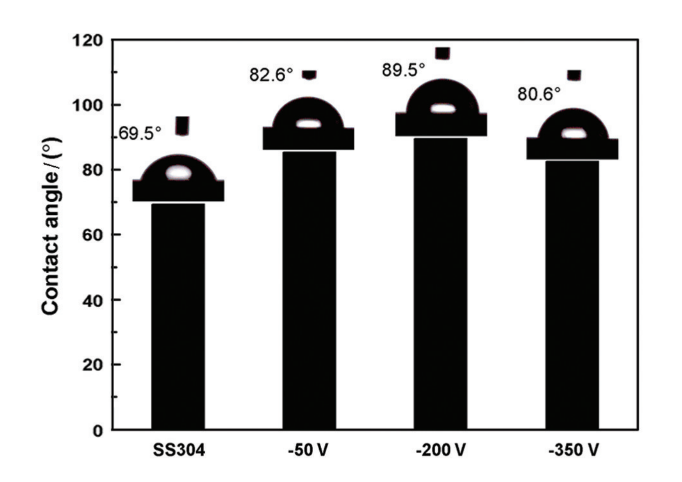


图9 基体和非晶碳膜与去离子水间的接触角

Fig.9 Contact angle values of SS304 and amorphous carbon films with water

料电池的水管有一定的促进作用。固体表面的疏水性, 决定于固体表面能和表面微观结构[17]。本文制备的非晶碳膜表面形貌较平整光滑, 因此影响薄膜疏水性的主要因素是薄膜的表面能。而薄膜的表面能主要由其极性分量决定。随着基体偏压的提高碳膜中的sp^{2}含量呈先增大后减小的趋势, sp^{2}键由于其存在悬挂键, 表现出一定的弱极性, 降低了碳膜表面能[17, 18]。 在偏压为−200 V时碳膜中sp^{2}键含量最高, 具有最低的表面能, 表现出最佳的疏水性。

3 结　论

1. 用直流磁控溅射镀膜技术可在304不锈钢基体表面沉积一层均匀致密的非晶碳膜。偏压为−200 V时薄膜结构最为致密, 具有最高的sp^{2}含量。

2. 用非晶碳膜改性后的不锈钢双极板接触电阻大幅度降低, 在PEMFC电堆压紧力为150 N/cm^{2}下, 偏压为−200 V时所制备薄膜的接触电阻为16.65 mΩ·cm^2, 比304不锈钢下降了87%左右。

3. 用非晶碳膜改性后的不锈钢双极板具有优异的耐腐蚀性能。当偏压为−200 V时腐蚀电位为0.25 V, 腐蚀电流密度最小, 为1.22×10^{-8} A/cm^2, 是在该偏压下薄膜结构最为致密。

4. 镀膜后的不锈钢表面与水的接触角有所提高, 对燃料电池的水管理有促进作用。

参 考 文 献

1　ZHANG Haifeng, YI Baolian, HOU Ming, QIAO Fengtong, ZHANG Huaming, Materials for bipolar plates in proton- exchange membrane fuel cells and their preparation, Chinese journal of power sources, **27**(2), 129(2003)
(张海峰, 衣宝廉, 侯　明, 乔凤桐, 张华民, 质子交换膜燃料电池双极板的材料与制备, 电源技术, **27**(2), 129(2003))

2　Dongming Zhang, Liangtao Duan, Lu Guo, Wei-Hsing Tuan, Corrosion behavior of TiN-coated stainless steel as bipolar plate for pro-

ton exchange membrane fuel cell, Int.J.Hydrogen Energy, **35**(8), 3721(2010)

3 C. Liua, A. Leylanda, S. Lyonb, A. Matthewsa, Electrochemical impedance spectroscopy of PVD-TiN coatings on mild steel and AISI316 substrates, Surface and Coatings Technology, **76-77**, 615 (1995)

4 S. Rudenjaa, C. Leygrafa, J. Pana, P. Kulub, E.Talimetsc, V.Miklid, Duplex TiN coatings deposited by arc plating for increased corrosion resistance of stainless steel substrates, Surface and Coatings Technology, **114**(2-3), 129(1999)

5 Show Y. Electrically conductive amorphous carbon coating on metal bipolar plates for PEFC, Surf Coat Technology, **202**(4-7), 1252 (2007)

6 Show Y, Miki M, Nakamura T. Increased in output power from fuel cell used metal bipolar plate coated with a-C film, Diamond Relat Mater, **16**(4-7), 1159(2007)

7 K. Feng, Y. Shen, H.L. Sun, D.G. Liu, Q. An, X. Cai, Paul K. Chu, Conductive amorphous carbon-coated 316L stainless steel as bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells, Int.J.Hydrogen Energy, **34**(16), 6771(2009)

8 P. Y. Yi, L. F. Peng, L. Z. Feng, G. P, X. M. L, Performance of a proton exchange membrane fuel cell stack using conductive amorphous carbon-coated stainless steel bipolar plates, J. Power Sources, **195**(20), 7061(2010)

9 Heli Wang, Mary Ann Sweikart, John A Turner, Stainless steel as bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cells, J. Power Sources, **115**(2), 243(2003)

10 K. W. R. Gilkes, S. Prawer, K. W. Nugent, J. Robertson, H. S. Sands, Y. Lifshitz, X. Shi, Direct quantitative detection of the sp^3 bonding in diamond-like carbon films using ultraviolet and visible Raman spectroscopy, J Appl Phys, (87), 7283(2000)

11 A. C. Ferrari, J. Roberson, Resonant Raman spectroscopy of Disordered amorphous and diamond like carbon, Phys Rev B, **64**, 075414 (2001)

12 C. Casiraghi, A.C. Ferrari, J. Robertson, Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons, Phys Rev B, **72**, 08540(2005)

13 A. C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, Phys Rev B, **61**(20), 14095(2000)

14 C Turan, ÖN Cora, M Koç, Investigation of the effects of process sequence on the contact resistance characteristics of coated metallic bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells, J Power Sources, **243**(1), 925(2013)

15 Peiyun Yi, Linfa Peng, Tao Zhou, Hao Wu, Xinmin Lai, Development and characterization of multilayered Cr-C/a-C: Cr film on 316L stainless steel as bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells, J. Power Sources, **230**(15), 25(2013)

16 E. A Cho, U. -S Jeon, H. Y Ha, S. -A Hong, I. -H Oh, Characteristics of composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells, J. Power Sources, **125**(2), 178(2004)

17 JIANG Lei, Nanostructured materials with superhydrophobic surface from nature to biomimesis, Chemical Industry and Engineering Progress, **22**(12), 1258(2003)
(江 雷, 从自然到仿生的超疏水纳米界面材料, 化工进展, **22**(12), 1258(2003))

18 Y. Zhou, B. Wang, X. Song, E. Li, G. Li, S. Zhao, H. Yan, Control over the wettability of amorphous carbon films in a large range from hydrophilicity to super-hydrophobicity, Applied Surface Science, **253**, 2690(2006)

